

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139192

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl. C07F 15/00
B01J 31/24
C07C 29/145
C07C 33/03
C07F 9/50
// C07B 53/00
C07B 61/00

(21)Application number : 02-263439

(71)Applicant : TAKASAGO INTERNATL CORP

(22)Date of filing : 01.10.1990

(72)Inventor : TAKETOMI TAKANAO
AKUTAGAWA SUSUMU
KUMOBAYASHI HIDENORI
TAKATANI HIDEMASA
MAJIMA KAZUYUKI

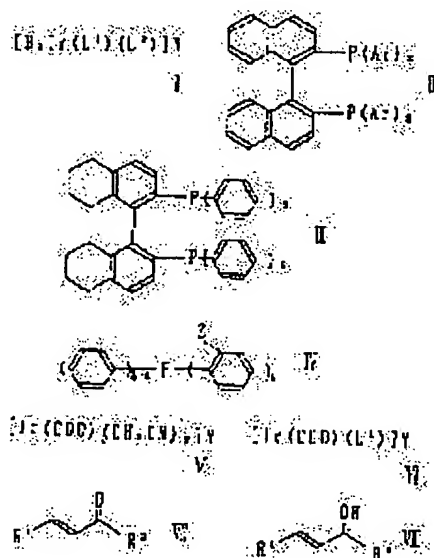
(54) IRIIDIUM-OPTICALLY ACTIVE PHOSPHINE COMPLEX AND PRODUCTION OF OPTICALLY ACTIVE ALCOHOL USING THE SAME COMPLEX

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [L1 is optically active phosphine expressed by formula II (Ar is phenyl in which paraposition and/or meta-position is substitutable with lower alkyl) or by formula III, L2 is tertiary phosphine expressed by formula IV (Z is lower alkoxy or di-lower alkylamino; A is 1-3); Y is BF₄, PF₆, ClD₄ or BPh₄, Ph is phenyl].

USE: Useful as a catalyst for various kinds of organic synthetic reactions, especially for asymmetric hydrogenating reaction, etc.

PREPARATION: A complex expressed by formula V (COD is 1,5-cyclooctadiene) is made to react with optically active phosphine L1 and the resultant complex expressed by formula VI is further made to react with tertiary phosphine L2 and hydrogen. Then, α,β-unsaturated ketone expressed by formula VII (R1 and R2 are aromatic or aliphatic hydrocarbon) is asymmetrically hydrogenated in the presence of said complex to afford an optically active allyl alcohol derivative expressed by formula VIII.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-139192

⑤ Int. Cl.⁵C 07 F 15/00
B 01 J 31/24
C 07 C 29/145

識別記号

E
Z

庁内整理番号

7731-4H
2104-4G
8827-4H※

④ 公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

④ 発明の名称 イリジウム-光学活性ホスフィン錯体及びこれを用いた光学活性アルコールの製造方法

② 特 願 平2-263439

② 出 願 平2(1990)10月1日

⑦ 発 明 者 武 富 敬 直 東京都大田区蒲田5丁目36番31号 株式会社高砂リサーチ・インステイテュート内

⑦ 発 明 者 芥 川 進 東京都大田区蒲田5丁目36番31号 株式会社高砂リサーチ・インステイテュート内

⑦ 発 明 者 雲 林 秀 徳 東京都大田区蒲田5丁目36番31号 株式会社高砂リサーチ・インステイテュート内

① 出 願 人 高砂香科工業株式会社 東京都港区高輪3丁目19番22号

④ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

最終頁に続く

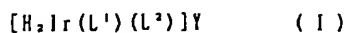
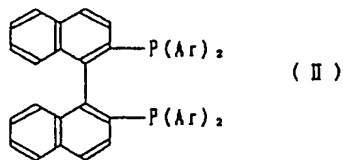
明 細 書

1. 発明の名称

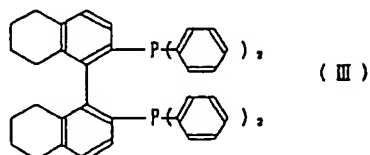
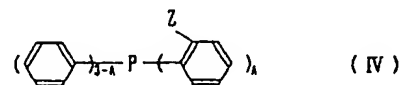
イリジウム-光学活性ホスフィン錯体及びこれを用いた光学活性アルコールの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 次式(I)

〔式中、 L^1 は一般式(II)

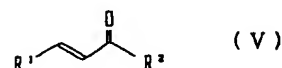
(ここで、Arはパラ位及び/又はメタ位が低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)又は式(III)

で表わされる光学活性ホスフィンを示し、 L^2 は一般式(IV)(ここで、Zは低級アルコキシ基又はジ低級アルキルアミノ基を示し、Aは1~3の整数を示す)で表わされる三級ホスフィンを示し、Yは BF_4^- 、 PF_6^- 、 CfO_4^- 又は BPh_4^- を示し、Phはフェニル基を示す]

で表わされるイリジウム-光学活性ホスフィン錯体。

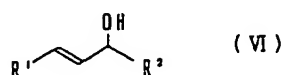
2. 3-オキソテトラヒドロチオフェンを請求項1記載のイリジウム-光学活性ホスフィン錯体の存在下、不斉水素化することの特徴とする光学活性3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェンの製造方法。

3. 一般式(V)



〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ芳香族又は脂肪族炭化水素基を示す〕

で表わされる α 、 β -不飽和ケトンを請求項1記載のイリジウム-光学活性ホスフィン錯体の存在下、不斉水素化することを特徴とする一般式(VI)



〔式中、 R^1 及び R^2 は前記と同義語である〕

で表わされる光学活性アリルアルコール誘導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は各種有機合成反応、特に不斉水素化反応などの触媒として有用なイリジウム-ホスフィン錯体及びこれを用いた光学活性アルコールの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、遷移金属錯体を触媒とする有機合成反応が多く開発され、多くの目的のために活用されて

る。)が開示されている。その他の遷移金属を用いる不斉合成反応に関しては総説; Sheri. L. Blystone, Chemical Reviews (1989) pp1663~1679に報告されている。しかしながらイリジウム-光学活性ホスフィン錯体を触媒とする不斉合成反応についての例は少なく、例えば特開昭63-57558号公報、特開昭64-47723号公報で報告されているイミンの光学活性アミンへの変換が知られているだけである。

〔発明が解決しようとする課題〕

ロジウム及びルテニウム-光学活性ホスフィン錯体を触媒とする不斉合成反応、特に不斉水素化反応は比較的広い範囲の基質に対して高い触媒活性、不斉収率を与えることが知られている。しかしながら、対象基質によっては、触媒活性、不斉収率ともに低い場合があった。

従って、更に新しい不斉合成触媒の開発が要望されていた。

〔課題を解決するための手段〕

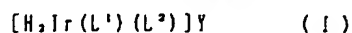
かかる現状において、本発明者らはこのような

きた。特に、不斉合成すなわち不斉異性化反応、不斉水素化反応などに用いられる不斉触媒について、多くの報告がなされている。中でもロジウム及びルテニウムと光学活性な三級ホスフィンよりなる金属錯体は不斉水素化反応の触媒としてよく知られており、例えば、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下BINAPという)を配位子とするロジウム-ホスフィン錯体が報告されている(特開昭55-61937号公報)。またルテニウムに関してはBINAPを配位子とする $Ru_2Cl_2(BINAP)_2(NEt_3)_2$ の錯体が報告されている[Ikariyaら; J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1985) P922]。更に、特開昭62-265293号公報には、 $Ru(O_2CR)_2(BINAP)$ (ここにおけるRは低級アルキル基、低級アルキル置換フェニル基等を示す)が開示されており、また特開昭63-41487号公報には $[RuH_2(R-BINAP)_n]X_m$ 。

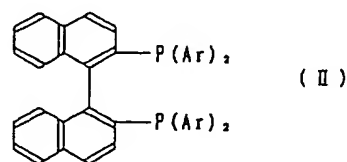
(ここでRは水素原子又はメチル基を、Xは ClO_4^- 、 BF_4^- 又は PF_6^- を示し、 l が0のときは m が1、 n が2であり、 l が1のときは m が2、 n が1であ

工業界の要請にこたえるべく研究を重ねた結果、今般新たに合成したイリジウム-光学活性ホスフィン錯体の不斉合成反応、特に不斉水素化反応において優れた触媒活性及び不斉収率を与えることを見出し本発明を完成した。

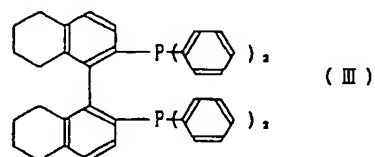
すなわち、本発明は次式(I)



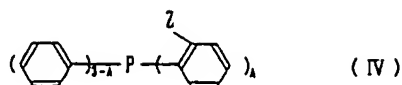
〔式中、 L^1 は一般式(II)



(ここで、Arはパラ位及び/又はメタ位が低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示す)又は式(III)



で表わされる光学活性ホスフィンを示し、 l^1 は一般式(IV)



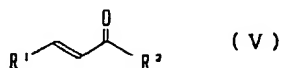
(ここで、Zは低級アルコキシ基又はジ低級アルキルアミノ基を示し、Aは1~3の整数を示す)

で表わされる三級ホスフィンを示し、Yは BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 又は BPh_4^- を示し、Phはフェニル基を示す)

で表わされるイリジウム-光学活性ホスフィン錯体を提供するものである。

また本発明は3-オキシテトラヒドロチオフェンを上記式(1)で表わされるイリジウム-光学活性ホスフィン錯体の存在下、不斉水素化することを特徴とする光学活性3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェンの製造方法を提供するものである。

更にまた、本発明は一般式(V)

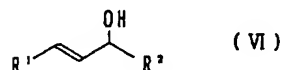


イノ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(ジ-p-クロロフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(ジ-p-tert-ブチルフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル等が挙げられる。また l^2 で表わされる化合物としてはビス(o-ジメチルアミノフェニル)フェニルホスフィン、トリス(o-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン、o-ジメチルアミノフェニルジフェニルホスフィン、ビス(オルトメトキシフェニル)フェニルホスフィン、o-メトキシフェニルジフェニルホスフィン、トリス(o-メトキシフェニル)ホスフィン、ビス(o-エトキシフェニル)フェニルホスフィン、o-エトキシフェニルジフェニルホスフィン、ビス(o-ジエチルアミノフェニル)フェニルホスフィン、o-ジエチルアミノフェニルジフェニルホスフィン等を挙げることができる。

イリジウム-光学活性ホスフィン錯体(I)は、例えば次の反応式に従って製造することができる。

[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ芳香族又は脂肪族炭化水素基を示す]

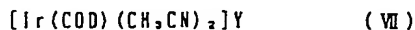
で表わされる α , β -不飽和ケトンを上記式(1)で表わされるイリジウム-光学活性ホスフィン錯体の存在下、不斉水素化することと特徴とする一般式(VI)



[式中、 R^1 及び R^2 は前記と同義語である]

で表わされる光学活性アリルアルコール誘導体の製造方法をも提供するものである。

本発明に係るイリジウム-光学活性ホスフィン錯体は、上記式(1)で表わされるものであるが、当該式(1)中、 l^1 で示される化合物としては2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下、これをToI-BINAPと略称する)、2, 2'-ビス(ジ-m-トリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(ジ-3, 5-ジメチルフェニルホスフ



[式中、CODは1, 5-シクロオクタジエンを示し、 l^1 、 l^2 及びYは前記と同義語である]

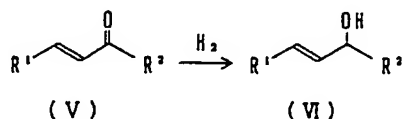
すなわち、錯体(VII)に光学活性ホスフィン l^1 を反応させて錯体(VII)となし、次いでこれに三級ホスフィン l^2 と水素を反応させることにより、本発明イリジウム-光学活性ホスフィン錯体(I)が製造される。

ここで原料錯体(VII)は、M. Greenら、J. Chem. Soc., (A) 2334(1971)の記載に従って調製される。また、原料光学活性ホスフィン l^1 のうち、光学活性な化合物(III)2, 2'-ビス(ジフェニルホスホリル)-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル(以下、OCH-BINAPと略称する)は、例えば次の如くして合成される。すなわち、高谷ら、ジャーナルオ

ブ、オーガニック ケミストリー(J. Org. Chem.)51巻、629頁、1986年に基づいて合成した 2, 2'-ジブromo-1, 1'-ビナフチルをルテニウム-炭素触媒存在下に、水素化して 2, 2'-ジブromo-5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-オクタヒドロ-1, 1'-ビナフチル(2, 2'-ジブromo-1, 1'-ビテトラヒドロナフタレン)とした後、金属マグネシウムを反応せしめてグリニャール試薬とし、これにジフェニルホスフィニルクロリドを縮合せしめて、ラセミOCH-BINAPを合成する。このラセミ体を光学活性なジベンゾイル酒石酸を分割剤として用い、クロロホルム-酢酸エチルの混合溶媒から再結晶を行い、析出結晶を濾過して集めた後、1N-水酸化ナトリウムで処理してホスフィンオキシドとし、光学活性カラムを用いた高速液体クロマトグラフィーにより光学純度を検定し、光学的に純粋となるまで再結晶を繰り返す。この様にして得た光学活性なホスフィンオキシドをトリクロルシランを用いて還元すれば、本発明に用いられる光学活性なOCH-BINAPを得るこ

し、本発明錯体(I)を基質に対して1/1000~1/10モル加え、10~50℃、好ましくは30℃前後で、水素圧2~100kg/cm²、好ましくは30~50kg/cm²で行われる。

また、次の反応式に従い、α, β-不飽和ケトン(V)を本発明錯体(I)の存在下、不斉水素化すれば光学活性アリルアルコール誘導体(VI)が得られる。



〔式中、R¹及びR²は前記と同義語である〕

この反応は、上記の不斉水素化と同様の溶媒中、基質に対して1/1000~1/10モルの本発明錯体(I)を加え、水素圧2~100kg/cm²、5~50℃、好ましくは20~30℃で行われる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、触媒活性、不斉収率が高く、各種不斉合成反応、特に不斉水素化反応の触媒として有用なイリジウム-光学活性ホスフィン錯体

とができる。

錯体(VII)と光学活性ホスフィンI¹との反応は、通常テトラヒドロフラン、塩化メチレン等の溶媒中、室温下20分~1時間攪拌することにより行われる。また錯体(VIII)と三級ホスフィンI²との反応は、通常テトラヒドロフラン、塩化メチレン等の溶媒中、水素ガス雰囲気下に室温で5~30時間攪拌することにより行われる。

かくして得られた本発明イリジウム-光学活性ホスフィン錯体(I)は、反応液をそのままあるいは単離して不斉合成用触媒として用いることができる。

次に本発明の錯体(I)を用いた不斉水素化反応について説明する。例えば3-オキシテトラヒドロチオフエンを本発明錯体(I)の存在下、不斉水素化すれば光学活性3-ヒドロキシテトラヒドロチオフエンが得られる。この反応は、基質である3-オキシテトラヒドロチオフエンを、メタノール、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ベンゼン又はこれらの混合系等の適当な溶媒に溶か

が提供できた。また、本発明錯体を利用することにより、3-オキシテトラヒドロチオフエンから光学活性3-ヒドロキシテトラヒドロチオフエンが、またα, β-不飽和ケトンから光学活性アリルアルコール誘導体が高純度、高収率で製造できる。

〔実施例〕

次に参考例及び実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

本参考例及び実施例において用いた分析機器は次のものである。

¹H-NMR及び³¹P-NMR:AM-400型装置(400MHz)(ブルッカー社製)

内部標準物質:¹H-NMR・・・テトラメチルシラン

外部標準物質:³¹P-NMR・・・80%リン酸
旋光度:DIP-4型装置(日本分光工業製)

化学純度:ガスクロマトグラフィー
島津GC-9A型を用い、カラム

はガスクロ工業㈱製シリカ
キャピタリーOV-101 25m

参考例 - 1 $[\text{Ir}(\text{COO})((+)\text{-BINAP})]\text{BF}_4$ の合成：

あらかじめ窒素置換を行った10mlの枝付フラスコに、窒素気流下、 $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4 \cdot 0.9\text{g}$ (1.9mmol)を秤取し、200mlのテトラヒドロフランを加えた。つづいて(+)-BINAP 1.25g (2mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlを加え室温で30分攪拌した。溶液を15mlまで濃縮し、析出結晶を濾取して、室温、減圧下(1mmHg)に6時間乾燥して、1.9gの結晶を得た。収率95%。

³¹P-NMR (CD₂Cl₂) δ ppm: 15.73 (s)¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 1.90 (m, 2H), 2.18

(m, 4H), 2.36 (m, 2H), 4.24 (m, 2H), 4.48

(m, 2H), 6.47 (d, 2H), 6.71 (m, 4H), 6.81

(m, 2H), 7.00 (dt, 2H), 7.35 (m, 3H), 7.37

(m, 3H), 7.50-7.60 (m, 10H), 7.66 (d, 2H),

7.76 (d, 2H), 7.89 (t, 2H)

参考例-2 $[\text{Ir}(\text{COD})((+)\text{-OCH-BINAP})]\text{BF}_4$ の合成:

252.2 mg (0.25mmol) と $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ 80.06mg

(0.263mmol) を秤取し、テトラヒドロフラン 5 ml を加えて、水素雰囲気下、室温で 18 時間攪拌し、反応液を濃縮乾固して、302 g の標題化合物を得た。

¹H-NMR (CD₃CN) δ ppm : -11.51 ~ -11.49 (m, $1\text{H}), -9.04 \sim -8.71 (\text{m}, 1\text{H}), 1.45 \sim$

2.54 (6H, N-Me), 5.60~8.50 (46H, 芳香)

五)

元素分析 (C₆H₅BF₄NP₃Ir)

C H N

計算値 (%)	63.58	4.50	1.16
---------	-------	------	------

实测值 (%)	63.61	4.39	1.42
---------	-------	------	------

实施例 - 2

$$[H_2Ir(Ph_3P)(\text{NMe}_2)(\text{BINAP})]BF_4$$

の合成：

(+)-BINAP の代わりに (-)-DcH-BINAP を用いて、実施例 - 1 と同様に操作して上記の錯体を

あらかじめ窒素置換を行った500mlの枝付フラスコに、窒素気流下、 $[Ir(COD)(CH_3CN)_2]BF_4$ 0.64 g (1.36mmol) を秤取し、15mlのテトラヒドロフランを加えた。つづいて (-)-Och-BINAP 0.86 g (1.36mmol) のテトラヒドロフラン溶液10mlを加え、室温で30分攪拌した。不溶物を濾別した後、濾液を300mlのエーテルに注ぎ、室温で60時間放置した。析出結晶を濾取し、乾燥(室温、1mmHg)して、1.3gの標題化合物を得た。収率93.3%。

³¹P-NMR (CDCl₃) δ ppm: 14.9 (s)¹H-NMR (CDCl₃) δ ppm: 3.95 (m, 2H), 4.26

(m, 2H), 6.94 (d, 2H), 7.32 (q, 4H), 7.40

(d, 2H), 7.54 (m, 16H)

实施例 - 1

$$[H_2Ir(Ph_2P(NMe_2)-C_6H_4)_2((+)-BINAP)]BF_4$$

の合成：

50mlの枝付フラスコに、窒素気流下、参考例-
1で合成した $[(Ir(COD)((+)-BINAP))]BF_4$

得た。

¹H-NMR (CD₃CN) δ ppm : -11.73 ~ -11.35 (m) $1\text{H}), -9.38 \sim -9.06 (\text{m}, 1\text{H}), 2.04 \sim$

2.50 (6H, N-Me), 1.60~2.80 (16H, α 7

レン基), 6.00~8.40(38H, 芳香環)

元素分析 (C₆H₆BP, NP₃IR)

C H N


計算値 (%)	62.95	5.45	1.15
---------	-------	------	------

实测值 (%)	62.73	5.14	1.08
---------	-------	------	------

实施例-3~8

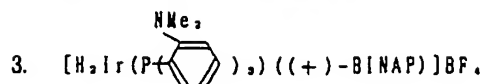
(+)-BINAP の代わりに (-)-BINAP、

(-)-0cH-BINAP、(-)-ToI-BINAP又は(-)-2, 2'-ビス(ジ(3, 5-ジメチルフェニル)ホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下、(-)-3, 5-D, M-BINAPと略称する)を

用い、 Ph_3P - の代わりに $\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2$ 、

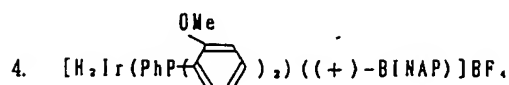
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3$), 又は $\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3$), を用いて実施例-2

と同様に操作して以下の錯体を得た。



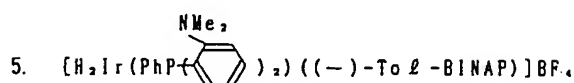
元素分析 ($\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ir}$)

	C	H	N
計算値 (%)	63.06	4.98	3.24
実測値 (%)	63.41	4.69	3.57



元素分析 ($\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Ir}$)

	C	H
計算値 (%)	62.80	4.20
実測値 (%)	62.71	4.44



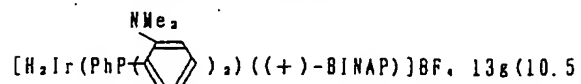
元素分析 ($\text{C}_{70}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ir}$)

	C	H	N
計算値 (%)	64.27	5.16	2.14

実測値 (%) 63.53 4.46 2.19

実施例-9 3-オキシテトラヒドロチオフェンの不斉水素化:

500mlのステンレス製オートクレーブに、窒素気流下、3-オキシテトラヒドロチオフェン 214.5g (2.103mmol)、実施例-8で合成した

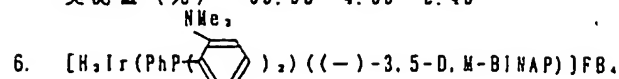


mmol) を秤取し、テトラヒドロフラン 200ml、メタノール 43ml を加えて、水素圧 50kg/cm²、30℃で45時間攪拌した。反応液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/ベンゼン/酢酸エチル = 70/25/10) で未反応部と水素化物を分離し、未反応物 146g と 3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェン 63g (収率 31.8%、現収率 93.8%) を得た。[α]_D²⁵ +9.2° (C=2.7, CHCl₃)。なおこのものの光学純度は 63.2% ee であった。

実施例-10

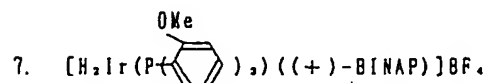
100mlのステンレス製オートクレーブに、窒素

実測値 (%) 63.93 4.83 2.45



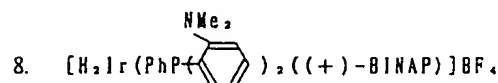
元素分析 ($\text{C}_{71}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ir}$)

	C	H	N
計算値 (%)	65.14	5.54	2.05
実測値 (%)	65.01	5.35	2.41



元素分析 ($\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Ir}$)

	C	H
計算値 (%)	62.15	4.41
実測値 (%)	62.41	4.62



元素分析 ($\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_2\text{BF}_4\text{Ir}$)

	C	H	N
計算値 (%)	63.31	4.75	2.24

気流下、3-オキシテトラヒドロチオフェン 3 ml (35.1mmol)、実施例-2で合成した

$[\text{Ir}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2)_2((+)\text{-BINAP})]\text{BF}_4$, 0.121g (0.176mmol) を秤取し、テトラヒドロフラン 3 ml、メタノール 1 ml を加えて、水素圧 50kg/cm²、30℃で45時間攪拌した。実施例-9と同様に操作して、3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェン 0.84g を得た。(収率 30.1%、現収率 93.5%)。

[α]_D²⁵ +9.6° (C=2.65, CHCl₃)。光学純度 65.7% ee。

実施例-11

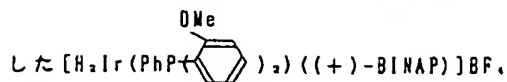
触媒として実施例-7で合成した

$[\text{H}_2\text{Ir}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe})_2)_2((+)\text{-BINAP})]\text{BF}_4$ を用い、実施例-9と同様に操作して、収率 17.1%、現収率 93%、不斉収率 61.1% ee で 3-ヒドロキシテトラヒドロチオフェンを得た。

実施例-12

200mlのステンレス製オートクレーブにベンゼン

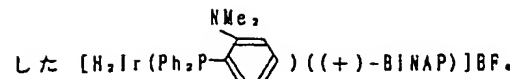
ルアセトン 5 g (34.2mmol)、実施例-4で合成



0.213g (0.171mmol) を秤取し、テトラヒドロフラン 3 ml、メタノール 2 ml を加えて、水素圧 50 kg/cm²、30℃ で 45 時間反応した。触媒を減圧下 (10 mmHg) に留去した後、反応物を GLC (PEG HT、25m (ガスクロ工業社製)) で分析した結果、転化率 34.5% であった。反応物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) を用いて未反応ケトンと水素化物に分離し、純度 89% の 4-フェニル-3-ブテン-2-オール 1.73 g を得た。[α]_D²⁵ + 18.1° (C=5, CS₂)。本アリルアルコールの光学純度はキラルセル OD (溶離液: ヘキサン/イソプロパノール = 9/1) を用い、流速: 0.5 ml/分、検出: UV 2.54nm の条件で測定した結果、76.5% ee であった。

実施例-13

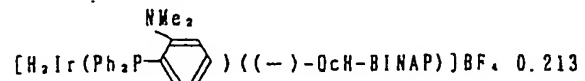
100ml のステンレス製オートクレーブにベンザルアセトン 5 g (34.2mmol)、実施例-1 で合成



0.204 g (0.171mmol) を秤取し、実施例-12 と同様に操作して、転化率 26.7% で純度 70% の 4-フェニル-3-ブテン-2-オール 1.34 g を得た。光学純度 70.3% ee。

実施例-14

触媒として実施例-2 で合成した



g を用いた以外は実施例-12 と同様に操作して、転化率 30% で純度 90% のアリルアルコール 1.68 g を得た。光学純度 68% ee。

以 上

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
C 07 C	33/03		8827-4H
C 07 F	9/50		7731-4H
// C 07 B	53/00	B	8217-4H
	61/00	3 0 0	

②発 明 者 高 谷 秀 正 滋賀県草津市若草7丁目7番地9
 ②発 明 者 真 島 和 志 京都府京都市左京区吉田上阿達町37番地

手 続 補 正 書 (自発)

平成3年10月15日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第263439号

2. 発明の名称

イリジウム-光学活性ホスフィン錯体及びこれを用いた光学活性アルコールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(3669)0904(代)

氏名(6870) 弁理士 有賀三幸

住所 同上

氏名(7756) 弁理士 高野登志雄

住所 同上

氏名(9673) 弁理士 中嶋俊夫

5. 補正命令の日付

自 発

方式
審査

「302g」とあるを

「302mg」と訂正する。

(6) 同第18頁第11~12行



「(+)-BINAPの代わりに(-)-BINAP、



(-)-OCH-BINAP、」とあるを


「(-)-OCH-BINAPの代わりに(+)-BINAP、」

と訂正する。

(7) 同第18頁最終行

「, 又は , とあるを

「, , 又は

, と訂正する。」

(8) 同第20頁第2行

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第10頁下から第4行

「ホスホリル」とあるを

「ホスフィノ」と訂正する。

(2) 同第14頁下から第5行


「80%リン酸」とあるを


「85%リン酸」と訂正する。

(3) 同第15頁下から第2行


「[Ir(COD)((+)-OCH-BINAP)]BF₄」とあるを「[Ir(COD)((-)-OCH-BINAP)]BF₄」と訂正する。


(4) 同第16頁下から第4行

「」((+)-BINAP)]BF₄」とあるを

「」((+)-BINAP)]BF₄」と訂正する。

(5) 同第17頁第4行

「」)((-)-3,5-D.M-BINAP)]PB₄」
とあるを

「」)((-)-3,5-D.M-BINAP)]BF₄」
と訂正する。

(9) 同第21頁第6行

「2.103mmol」とあるを

「2.103mol」と訂正する。

(10) 同第21頁下から第6行、第22頁第8行及び第14行

「現論」とあるを

「理論」と訂正する。

(11) 同第23頁第13~14行

「キラールセル00」とあるを

「CHIRALCEL 00」と訂正する。

(12) 同第23頁下から第4行

「2.54nm」とあるを

「254nm」と訂正する。